

На правах рукописи

Максимов Вениамин Игоревич

МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА  
ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО 3d- МЕТАЛЛАМИ ДИСЕЛЕНИДА ТИТАНА

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург, 2006

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и в отделе магнетизма НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им.А.М.Горького.

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, Н.В. Баранов

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, Н.Н. Лошкарева

кандидат физико-математических наук, доцент И.Г. Бострем

Ведущее учреждение: Институт Металлургии УрО РАН (г.Екатеринбург).

Защита состоится «19» июня 2006г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д212.286.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук при Уральском государственном университете им.А.М. Горького (620083, г.Екатеринбург, К-83, пр.Ленина, 51, комн.248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М.Горького.

Автореферат разослан «19» мая 2006г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Доктор физико-математических наук,  
Старший научный сотрудник

Н.В. Кудреватых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 1. Актуальность проблемы.

Интенсивное изучение слоистых интеркалированных дихалькогенидов титана связано как с проблемой получения материалов с новыми физическими свойствами для практического применения, с одной стороны, так и с существованием ряда особенностей электронных и решеточных свойств, которые обнаружены в этих соединениях [1-4]. Исходные соединения  $TiX_2$  ( $X$  - халькоген) имеют ярко выраженный квазидвумерный характер кристаллической структуры, что является следствием наличия Ван-дер-Ваальсовой щели между трехслойными блоками («сэндвичами»)  $X-Ti-X$ , куда оказывается возможным внедрять (интеркалировать) атомы различных элементов или даже целые молекулы. Как показали исследования, физические свойства соединений, получаемых путем интеркалирования, существенно отличаются от свойств исходных соединений  $TiX_2$ . Некоторые интеркалированные соединения уже используются в качестве материалов для электродов литиевых батарей [1], а также как ион-селективные электроды [2].

Дихалькогениды  $TiX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) обладают особенностями физических свойств, которые и по сей день не находят адекватного объяснения. В первую очередь это касается переходов типа металл-изолятор и образования волны зарядовой плотности (ВЗП) в  $TiSe_2$ . Поэтому изучение интеркалированных соединений на основе  $TiSe_2$  в широкой области концентраций интеркалянта может оказаться плодотворным с точки зрения установления природы ВЗП в  $TiSe_2$ . Кроме того, проведенные к настоящему времени исследования показывают, что дихалькогениды титана  $TiX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ), интеркалированные атомами  $3d$ -металлов, позволяют формировать структуры с чередующимися слоями "магнитных" и немагнитных ионов в кристаллической решетке, что открывает новые возможности для получения материалов с заданными свойствами.

Таким образом, актуальность исследования физических свойств интеркалированных  $3d$ -металлами соединений на основе дихалькогенида титана определяется, во-первых, возможностями использования этих объектов как модельных систем, во-вторых, в связи с до сих пор существующей неясностью механизма формирования состояния ВЗП в чистом  $TiSe_2$ , в-третьих, возможностью разработки новых функциональных материалов.

Исследования по теме диссертации выполнены при поддержке гранта РФФИ № 05-03-32772, Программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП.2.1.1.6945), гранта Швейцарского Национального Научного Фонда (IB7420-110849) и гранта CRDF.

### 2. Цели и задачи работы.

Целью настоящего исследования является выявление механизмов влияния интеркалированных атомов  $3d$ -переходных металлов на магнитные, электрические и тепловые свойства слоистых соединений на основе диселени-

да титана  $M_x\text{TiSe}_2$  и установление закономерностей поведения вышеперечисленных свойств от сорта и концентрации внедренных атомов при изменении температуры и внешнего магнитного поля, а также в зависимости от особенностей приготовления образцов.

Сформулированы следующие задачи:

- Совершенствование методики получения поликристаллических образцов на основе диселенида титана и синтез образцов, интеркалированных хромом, марганцем, железом, кобальтом и никелем.
- Детальное исследование магнитного состояния соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) с помощью измерений магнитной восприимчивости и намагниченности образцов с различным содержанием атомов интеркалянта. Выявление закономерностей поведения основных магнитных характеристик в зависимости от сорта и концентрации внедренных атомов.
- Изучение влияния интеркаляции на электрические свойства соединений  $M_x\text{TiSe}_2$ .
- Изучение поведения удельной теплоемкости интеркалированных соединений в зависимости от температуры, концентрации и сорта атомов интеркалянта.
- Изучение влияния интеркалирования  $\text{TiSe}_2$  атомами  $3d$ -металлов на фазовый переход в состояние с волной зарядовой плотности.

Для решения этих задач использовались порошковые образцы соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл), полученных методом твердофазных реакций.

### 3. Научная новизна.

Впервые проведено комплексное исследование магнитных, тепловых, электрических свойств интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл) с содержанием интеркалянта  $x$  до 0.5. Получены данные о магнитных состояниях интеркалатов  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл) в зависимости от сорта и концентрации интеркалянта. Впервые получены данные о поведении электросопротивления соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  с температурой в интервале 4.2-300 К. Получена информация о магнитосопротивлении интеркалатов на основе  $\text{TiSe}_2$  с  $3d$ -металлами.

Установлена корреляция между концентрационными зависимостями величины эффективного магнитного момента и межслоевого расстояния при интеркаляции. Это позволило сделать заключение, что магнитный момент интеркалированного иона в соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл) определяется степенью гибридизации  $3d$ -состояний интеркалянта с  $3d$ - и  $4p$ -состояниями матрицы.

Впервые получены данные, указывающие на возможное возвращение перехода в состояние с волной зарядовой плотности в высокоинтеркалированных соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл).

#### 4. Научная и практическая ценность.

Результаты настоящего исследования магнитных свойств интеркалированного диселенида титана, свидетельствующие о наличии корреляции между величиной эффективного момента внедренного атома и изменением межслойного расстояния, могут стимулировать дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования механизмов формирования магнитного момента в соединениях, содержащих атомы  $d$ -металлов. Изучение температурных зависимостей электросопротивления образцов  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Cr, Mn}$ ) совместно с данными по теплоемкости и результатами нейтронографических исследований позволили сделать вывод о возможном возвращении перехода в состояние с волной зарядовой плотности в высокоинтеркалированных соединениях. Эти результаты позволят продвинуться в понимании природы такого перехода, наблюдаемого в исходном соединении  $\text{TiSe}_2$ .

5. Достоверность результатов обеспечивается использованием аттестованных образцов, применением стандартных методик измерений, обеспечивающих хорошую воспроизводимость результатов. Кроме того, нами были проведены измерения свойств ряда соединений, о которых имеются данные в научной литературе. Наши результаты качественно и количественно согласуются с литературными данными.

#### 6. На защиту выносятся следующие положения и результаты:

Экспериментальные данные систематического исследования магнитных свойств, теплоемкости и электросопротивления интеркалированных систем  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M = 3d$ -металл) в диапазоне концентраций  $0 \leq x \leq 0,5$  и в широком интервале температур.

Обнаружение корреляций между концентрационными зависимостями межслойного расстояния в интеркалированных соединениях и величины эффективного магнитного момента внедренного атома  $\mu_{\text{эфф}}(x)$ , что предполагает зависимость величины эффективного момента от степени гибридизации электронных состояний атомов интеркалянта с состояниями матрицы.

Установление характера магнитного состояния в соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл) в зависимости от сорта и концентрации внедренных атомов. Обнаружение зависимости магнитных свойств от скорости охлаждения образцов интеркалированных соединений на последнем этапе синтеза.

Выявление температурной зависимости Паулиевского вклада в магнитную восприимчивость от свободных электронов на примере системы  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ .

Установление факта влияния интеркалирования  $\text{TiSe}_2$  атомами  $3d$ -металлов на жесткость решетки соединений и изменение их фононного спектра.

Обнаружение структурного фазового перехода в высокоинтеркалированных соединениях  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0,33$ ), появление которого связывается с возвращением состояния с волной зарядовой плотности. Подавление перехода в состояние с ВЗП в соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$  при малых концентрациях интеркалянта связывается с возникновением локальных искажений решетки, а его возвращение при высоком содержании внедренных атомов – перекрытием искажений и их более однород-

ным распределением.

#### 7. Личный вклад соискателя.

Самостоятельно осуществлен синтез и аттестация образцов интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл). Проведены измерения электросопротивления и магнитосопротивления. Составлены программы измерений магнитных свойств и теплоемкости, проведена обработка результатов измерений и их анализ. Часть измерений магнитных свойств выполнена совместно с В.Г. Плещевым и Н.В. Мушниковым. Структурные исследования выполнены совместно с Н.В. Селезневой (Топоровой). Соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, написании статей и тезисов докладов.

#### 8. Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены на трех молодежных семинарах, двух международных симпозиумах, в том числе: IV молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 30 ноября – 5 декабря 2003 г.; V молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 29 ноября – 5 декабря 2004 г.; Евразийский международный симпозиум EASTMAG-2004 “Trends in magnetism”, Красноярск, август 2004 г.; Московский международный симпозиум по магнетизму MISM-2005, Москва, 25-30 июня 2005 г., VI молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 28 ноября – 4 декабря 2005 г.

9. Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 4 статьи в реферируемых журналах, список которых приведен в конце автореферата.

#### 10. Объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 180 страниц, содержит 54 рисунка, 11 таблиц.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность экспериментального исследования магнитных, электрических и тепловых свойств интеркалированных  $3d$ - металлами соединений на основе диселенида титана.

В первой главе приведены сложившиеся к настоящему моменту основные представления о кристаллической структуре и физических свойствах дихалькогенидов титана. Коротко охарактеризованы основные структурные изменения в соединениях, происходящие в результате их интеркалирования атомами  $3d$ -металлов. Указаны основные изменения в физических свойствах дихалькогенидов, которые являются следствием его интеркалирования. Особое внимание уделено физическим свойствам соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл).

Обоснован интерес к изучению интеркалированных объектов.

Обзор литературных данных выявил существенные пробелы в экспериментальных данных, касающихся физических свойств интеркалированных соединений диселенида титана с  $3d$ -металлами, что не позволяет составить целостную картину изменений свойств соединений при интеркаливании, а также понять механизмы этих изменений. Также были обнаружены в ряде случаев количественные различия в физических характеристиках, а в некоторых случаях – и противоречивость информации о свойствах образцов соединений с одинаковым химическим составом. Последнее обстоятельство послужило, в частности, дополнительной мотивацией для выполнения настоящей работы.

Во второй главе, посвященной экспериментальной части, описана методика синтеза порошковых образцов интеркалированных соединений. Приготовление образцов производилось методом ампульного твердофазного синтеза и включало две главные стадии: на первой готовилось исходное соединение  $\text{TiSe}_2$ , на второй – интеркалированные соединения  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл). Как исходное соединение, так и образцы  $M_x\text{TiSe}_2$  синтезировались в вакуумированных кварцевых ампулах. В качестве исходных материалов служили иодидный титан, селен марки ОСЧ и металлургические хром, марганец, железо, кобальт и никель чистотой не хуже 99,9%. На первом этапе температура синтеза составляла 900°C. Второй этап синтеза заключался в спекании прессованной таблетки из смеси  $\text{TiSe}_2$  с выбранным металлом при меньшей температуре (~ 800°C) с целью уменьшить возможное замещение титана атомами интеркалируемого  $3d$ -металла. Синтез образцов завершался недельным гомогенизационным отжигом конечных продуктов последней реакции, перетертых в ступке и вновь запрессованных в таблетки. Дополнительно из порошков каждого приготовленного соединения  $M_x\text{TiSe}_2$  делались образцы, которые впоследствии подвергались непродолжительной выдержке при температуре последнего гомогенизационного отжига с последующим охлаждением с различной скоростью. Аттестация образцов осуществлялась методами рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометров ДРОН-4.13 и ДРОН-6 ( $\text{Co}_{\text{K}\alpha\beta}$ ,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha\beta}$  – излучение). Для каждого соединения проводился рентгенофазный анализ и определение параметров элементарной ячейки с точностью  $\Delta a = \pm 0.001 \text{ \AA}$  и  $\Delta c = \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Были установлены однофазность и объемная однородность полученных образцов по составу.

Измерения электросопротивления проводились на спрессованных порошковых образцах стандартным четырехконтактным методом в интервале температур 4 – 300 К. Измерения магнитосопротивления осуществлялись в температурной области 4 – 300 К и диапазоне полей до 50 кЭ, создаваемых сверхпроводящим соленоидом. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнетометра фирмы Quantum Design в температурном интервале 2 – 350 К и диапазоне полей до 50 кЭ. Измерения намагниченности в области высоких полей осуществлялись в импульсных полях напряженностью до 350 кЭ индукционным методом. Измерения удельной теплоемкости были проведены на установке PPMS (Physical

Properties Measurement System) фирмы Quantum Design на образцах массой 5 – 10 мг.

В третьей главе приведены результаты исследования магнитных свойств интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$ , сделаны сопоставления с экспериментальными результатами, полученными ранее на других аналогичных интеркалированных системах. Анализ поведения температурных зависимостей магнитной восприимчивости интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл) в парамагнитной области, проведенный в настоящей работе, совместно с результатами исследований других физических характеристик позволил сделать ряд важных выводов относительно общих закономерностей формирования физических свойств соединений, получающихся в результате интеркалирования диселенида титана  $3d$ -металлами.

Влияние сорта и концентрации интеркалированных  $M$ - $3d$  атомов на магнитные состояния систем  $M_x\text{TiSe}_2$  хорошо демонстрируют полученные в настоящей работе результаты исследований магнитных свойств соединений  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ ,  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$ ,  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  и  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ ). Так, образцы соединений  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  парамагнитны во всей исследованной области температур ( $2 < T < 350$  K). Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности (в области низких ( $2 < T < 30$  K) температур) образцов  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  ( $0 < x \leq 0.33$ ) показали кластер-стекольный характер поведения их магнитных свойств при температурах ниже 10-15 K с монотонно возрастающей температурой перехода при увеличении содержания интеркалянта. Повышение концентрации атомов Cr до  $x=0.5$  приводит к установлению антиферромагнитного порядка. Однако, в случае интеркалирования  $\text{TiSe}_2$  марганцем спин-стекольное поведение было обнаружено во всем диапазоне концентраций  $0 < x \leq 0.5$ . Но при этом для системы  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  имеет место немонотонная концентрационная зависимость температур перехода  $T_f$  в спин-стекольное состояние (с ростом концентрации интеркалянта вплоть до  $x=0.25$  величина  $T_f$  растет, при  $x=0.5$  значение  $T_f$  падает). Кроме того, обнаружены различия в форме кривых полного цикла перемагничивания для составов с  $x < 0.25$  и  $x=0.5$ . Такое магнитное поведение образцов  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  дало повод предполагать, что с ростом концентрации происходит трансформация магнитных кластеров от двумерных при  $x \leq 0.25$  к трехмерным в высокоинтеркалированных ( $x > 0.5$ ) соединениях. Однако, при этом для системы  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  характерны отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри  $\theta_p$ , которые возрастают по абсолютной величине с ростом концентрации интеркалянта. В соединениях с хромом поведение  $\theta_p$  в зависимости от содержания внедренных атомов носит сложный, немонотонный характер, что, по-видимому, является результатом конкуренции межслоевых и внутрислоевых обменных взаимодействий среди интеркалированных атомов  $d$ -металлов.

В настоящей работе были исследованы процессы намагничивания в высоких импульсных полях для высокоинтеркалированных соединений  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.5$ ) и  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.33$ ), которые с понижением температуры испытывают переход в антиферромагнитное состояние. Проведенные измерения подтвердили наличие



антиферромагнитного порядка в образцах указанных составов. Кривые намагничивания высокоинтеркалированных  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  (рис.1),

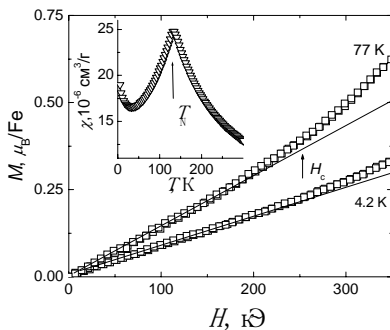


Рис.1. Кривые намагничивания соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  в высоких полях при температурах 77 К и 4.2 К. На вставке приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости этого образца в поле 1 кЭ.

$\text{Cr}_{0.6}\text{TiSe}_2$  (рис.2), снятые при  $T=4.2$  К, показали наличие критического поля, при котором происходит переход от антиферромагнитного (АФ) состояния к ферромагнитному (Ф). В соединении  $\text{Cr}_{0.6}\text{TiSe}_2$  антиферромагнитный прядок возникает при охлаждении ниже  $T_N = 52$  К, на что указывает наличие максимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости (показано на рис.2а).

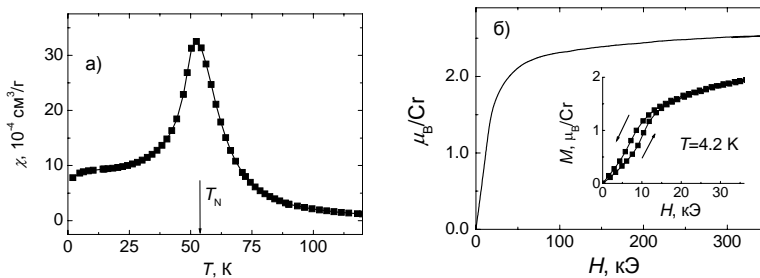


Рис. 2. а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения  $\text{Cr}_{0.6}\text{TiSe}_2$  в поле 1 кЭ и б) кривая намагниченности соединения  $\text{Cr}_{0.6}\text{TiSe}_2$ . Вставка иллюстрирует поведение намагниченности в области малых полей.

Исследования в импульсных полях показали также возможность получить состояние магнитного насыщения в соединениях  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.5$ ) и определить из этих данных магнитный момент на атом интеркалянта. Значение  $2.3 \mu_B/\text{Cr}$ , полу-

ченное из измерений намагниченности (рис.2б), хорошо согласуется с результатом, полученным нами методами нейтронографии для соединения  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$  ( $2.4 \mu_B/\text{Cr}$ ). Это значение существенно ниже величины эффективного момента  $\mu_{\text{эфф}}=3.8 \mu_B$ , полученного из анализа парамагнитной восприимчивости. Такое различие может свидетельствовать о зонной природе магнитного момента внедренных 3d-атомов.

В образцах  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.33$ ) состояние магнитного насыщения достигнуто не было в полях вплоть до 350 кЭ (рис. 1). Обращает на себя внимание тот факт, что значение критического поля, вызывающего магнитный фазовый переход в  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , более чем на порядок превосходит поле АФ-Ф перехода в соединениях  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  ( $x=0.5, 0.6$ ). Эти данные свидетельствуют о существенных различиях в магнитных структурах обоих соединений. Низкое значение критического поля перехода в  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$  согласуется с представлением о том, что магнитная структура этого соединения представляет собой слои атомов хрома с преимущественным ферромагнитным упорядочением внутри слоя и слабым антиферромагнитным упорядочением между магнитными моментами ионов Cr, разделенными немагнитной прослойкой [4]. Наличие антиферромагнитного упорядочения в соединении  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$  было подтверждено нами с помощью нейтронографических исследований. Согласно данным нейтронографии в слое внедренных атомов хрома доминирует ферромагнитное упорядочение магнитных моментов, а межслойное обменное взаимодействие является антиферромагнитным и более слабым, чем внутрислойное. В системе  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  антиферромагнитное упорядочение формируется между магнитными моментами Fe, расположенными в одном слое. А поскольку обменное взаимодействие внутри слоя является более сильным, чем межслойное, то это и объясняет высокие значения критического поля в  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  по сравнению с  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ .

В парамагнитной области температурная зависимость магнитной восприимчивости для всех исследованных нами интеркалированных соединений удовлетворительно описывается законом Кюри-Вейсса в форме  $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$ , где  $\chi_0$  – член, обусловленный наличием Паулевского парамагнитного  $\chi_p$  и диамагнитного вкладов,  $C$  – константа Кюри,  $\theta_p$  – парамагнитная температура Кюри. Из результатов аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  были получены значения параметров  $\chi_0$ ,  $C$ ,  $\theta_p$  и рассчитан эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{эфф}}$ , приходящийся на один внедренный атом для всех интеркалированных систем.

Для соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) величина  $\chi_0$  принималась температурно-независимой. Однако, как предсказывает теория парамагнетизма электронного газа, член  $\chi_p$  может зависеть от температуры. Рост Паулиевского вклада  $\chi_p$  в магнитную восприимчивость от свободных электронов с увеличением температуры был обнаружен в настоящей работе для интеркалированных соединений  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ , в которых преобладание Кюри-Вейссовского вклада не яв-

ляется таким значительным в отличие от соединений интеркалированных другими 3d-металлами. Зависимость  $\chi_p$  от температуры связывается с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми, а также ее первой и второй производных по энергии. Полученные результаты позволили предположить, что температурная зависимость Паулиевского вклада характерна для всех интеркалированных 3d-металлами соединений на основе  $\text{TiSe}_2$ , однако, в случае интеркалирования атомами Cr, Mn, Fe, Co зависимость  $\chi_p(T)$ , по-видимому, скрыта большим вкладом Кюри-Вейсса в полную магнитную восприимчивость соединений.

Показано, что интеркалирование  $\text{TiSe}_2$  атомами 3d-металлов в малых концентрациях приводит к росту Паулиевской магнитной восприимчивости. Это указывает на увеличение плотности состояний на уровне Ферми в результате внедрения атомов d-металлов. Полученные нами данные

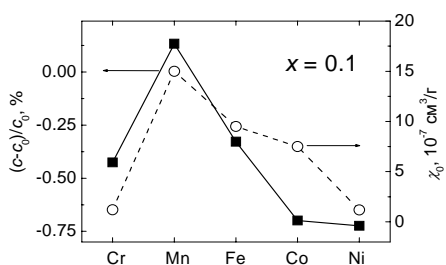


Рис.3. Относительная деформация решетки  $\text{TiSe}_2$  при интеркалировании атомами 3d-металлов (■) и Паулиевский вклад в восприимчивость (○) соединений  $M_{0.1}\text{TiSe}_2$  в зависимости от порядкового номера элемента.

согласуются с результатами рентгеновской фотоэмиссии, которые указывают на возникновение дополнительной «примесной» зоны вблизи уровня Ферми в интеркалированных соединениях [5]. Анализ литературных данных, а также результатов, полученных в настоящей работе показывает, что интеркалирование приводит к существенным деформациям кристаллической структуры диселенида титана. Внедрение в  $\text{TiSe}_2$  атомов хрома, железа, кобальта, никеля приводит к сжатию кристаллической решетки соединения в направлении оси с гексагональной структуры по сравнению с решеткой исходного соединения. Однако, внедрение атомов марганца в  $\text{TiSe}_2$  приводит к увеличению параметра  $c$ . Изменение межслойных расстояний при интеркаляции связывается с формированием связей между Se-Ti-Se трехслойными блоками за счет перекрытия 3d-орбиталей внедренных атомов с 3d- и 4p-орбиталями  $\text{TiSe}_2$  [6]. На гибридизацию электронных состояний внедренных атомов и соединения-матрицы  $\text{TiSe}_2$  указывает, в частности, обнаруженная нами корреляция между относительным изменением параметра решетки  $c$  и величиной Паулиевского вклада

в восприимчивость при изменении порядкового номера внедренного d-элемента. Как следует из рис.3, в случае внедрения марганца наблюдается увеличение параметра  $c$  и максимальное значение  $\chi_0$  и, следовательно, плотности электронных состояний. Для соединения, интеркалированного никелем, характерно сильное сжатие решетки и низкое значение  $\chi_0$ , что указывает на сильную гибридизацию. Учитывая, что ионы  $Mn^{2+}$  обладают наполовину заполненной 3d-оболочкой, немонотонное изменение относительной деформации решетки в направлении  $c$ -оси и значения  $\chi_0$  при изменении порядкового номера интеркалированного атома показывает, что степень гибридизации 3d-электронных состояний внедренных атомов с 3d- и 4p-состояниями  $TiSe_2$  существенно зависит от электронной конфигурации этих атомов.

Кроме того, проведенные нами измерения, а так же анализ предыдущих

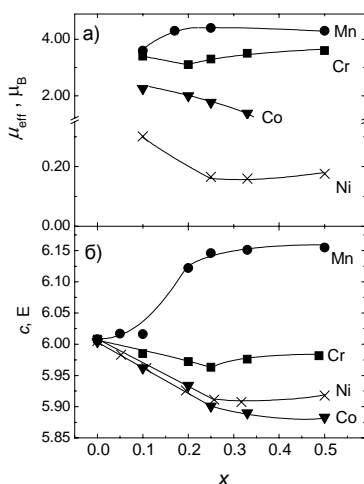


Рис.4. Концентрационные зависимости а) величины эффективного магнитного момента на атом интеркалянта; б) зависимости параметра  $c(x)$  гексагональной структуры интеркалированных соединений  $M_xTiSe_2$  ( $M=3d$ -металл)

работ показали, что поведение величины эффективного магнитного момента внедренного атома  $\mu_{эфф}(x)$  при изменении концентрации аналогично изменениям параметра  $c$  кристаллической структуры (рис. 4 а,б). Наличие такой корреляции позволяет заключить, что эффективный магнитный момент интеркалированных  $d$ -ионов зависит от степени гибридизации 3d-состояний интеркалянта с 3d- и 4p-состояниями матрицы. Это также свидетельствует о зонной природе магнетизма в интеркалированных соединениях.

В настоящей работе показано, что дополнительным фактором целенаправленного изменения магнитных свойств может являться скорость

охлаждения образцов на последнем этапе их синтеза. Так, нами было найдено, что медленное (со средней скоростью около 16 К/час) охлаждение или закалка образцов  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  могут приводить, по-видимому, к различному распределению внедренных атомов. При этом, в соединениях, интеркалированных хромом, была выявлена сильная зависимость температур магнитного упорядочения от скорости охлаждения образцов. Для быстро охлажденных образцов получены существенно меньшие температуры магнитного упорядочения, чем для медленно охлажденных (рис.5а). Кроме того, для соединений с высоким содержанием интеркалянта  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.6}\text{TiSe}_2$  в случае закалки образцов было получено кластер-стекольное поведение, а в случае медленного охлаждения наблюдались полевые зависимости намагниченности характерные для антиферромагнетика (рис.5б). Сильное влияние условий получения соединений, интеркалированных хромом, на их магнитное состояние, может быть связано с замещением атомов титана хромом в матрице и расположением атомов титана в Ван-дер-Ваальсовой щели, поскольку потенциал ионизации атомов хрома и титана близки по значениям.

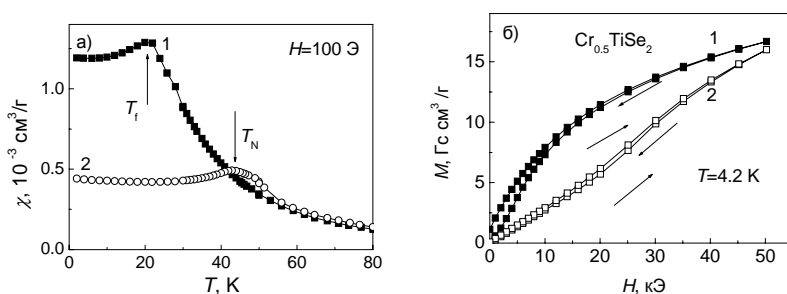


Рис.5 Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и полевые зависимости намагниченности (б) соединения  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ : 1 - закаленного образца, 2 - медленно охлажденного образца.

В отличие от системы с хромом мы не обнаружили такого сильного влияния скорости охлаждения на свойства соединений  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ .

В четвертой главе настоящей работы представлены результаты исследования теплоемкости, электросопротивления и магнитосопротивления интеркалированных соединений  $\text{M}_x\text{TiSe}_2$ . На рис. 6а приведены результаты измерений удельной теплоемкости образцов системы  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ , а рис.4б иллюстрирует зависимости  $C/T$  от  $T^{-2}$  для этих соединений, по которым были определены значения коэффициента  $\gamma$  электронного вклада в теплоемкость. Исследования поведения температурных зависимостей удельной теплоемкости

систем  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  выявили неприменимость простой модели Дебая к их описанию, что, по-видимому, связано с сильной анизотропией решетки и ее квазидвумерными свойствами. Результаты измерений низкотемпературной теплоемкости системы  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  показали увеличение коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  по сравнению со значением для исходного соединения  $\text{TiSe}_2$ . Это согласуется с поведением Паулиевского вклада в магнитную восприимчивость и с предположением об увеличении плотности состояний на уровне Ферми в результате внедрения атомов  $d$ -металлов. Из экспериментальных данных температурных зависимостей удельной теплоемкости системы  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  были восстановлены фоновые спектры с использованием обратной формулы Мёбиуса.

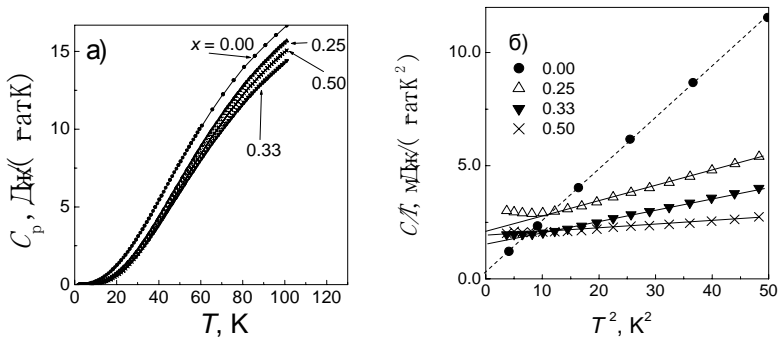


Рис.6. а) Температурные зависимости удельной теплоемкости образцов системы  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  при различном содержании интеркалянта  $x$ ; б) зависимости  $C/T$  от  $T^2$  для соединений  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  с различным содержанием никеля.

Проведенный анализ позволил сделать вывод об увеличении жесткости решетки соединения  $\text{TiSe}_2$  при внедрении атомов никеля. Об изменении жесткости кристаллической решетки при интеркалировании свидетельствуют также результаты измерения теплоемкости  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ .

Как уже упоминалось, при охлаждении образцов  $\text{TiSe}_2$  ниже  $T_c \sim 202$  К [1] происходит переход в состояние с волной зарядовой плотности, при котором образуется соизмеримая сверхструктура с периодом  $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$  по отношению к параметрам исходной ячейки гексагональной структуры. Возникновение ВЗП сопровождается аномалиями в поведении температурных зависимостей удельного сопротивления, магнитной восприимчивости и других свойств. Ранее было установлено, что отклонения от стехиометрии и примеси подавляют переход в состояние с ВЗП в  $\text{TiSe}_2$ . Аналогичная ситуация наблюдается при интеркаляции  $\text{TiSe}_2$  атомами некоторых  $3d$ -металлов уже при малых концентрациях [4, 6]. В результате проведенного нами исследования соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  было установле-

но, что внедрение малых количеств интеркалянта, действительно, приводит к исчезновению аномалий на температурных зависимостях электросопротивления. Однако, при внедрении Сг до  $x \geq 0.25$ , Мп до  $x \geq 0.33$  на зависимостях  $\rho(T)$ , а также на температурной зависимости теплоемкости в системе высокоинтеркалированных образцов  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  нами были обнаружены аномалии в окрестности 120 - 150 К, указывающие на наличие фазового перехода в той же области температур, что и в исходном  $\text{TiSe}_2$  (рис. 7а). Наблюдаемые аномалии в  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  не могут быть связаны с магнитными переходами, поскольку данные соединения проявляют спин-стекольное (кластер-стекольное) поведение при значительно более низких температурах ( $T < 10$  К). Специально проведенные нами нейтронографические исследования соединения  $\text{Mn}_{0.33}\text{TiSe}_2$  показали возникновение сверхструктуры в при охлаждении их ниже 120 К. По нашему

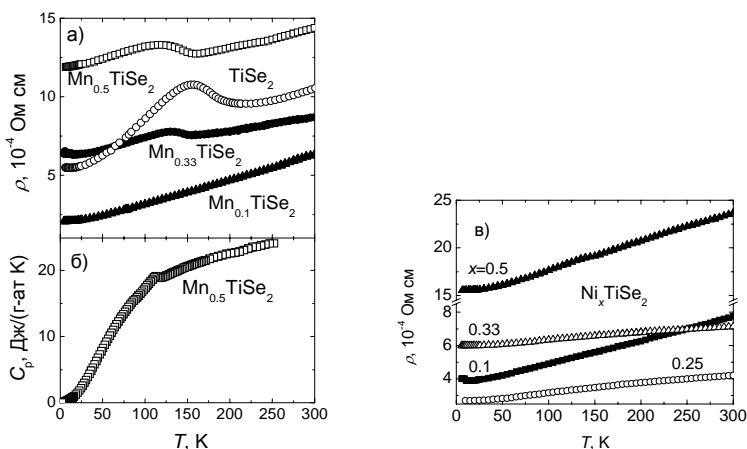


Рис.7 а) температурные зависимости электросопротивления образцов соединений  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ ); б) температурная зависимость удельной теплоемкости соединения  $\text{Mn}_{0.5}\text{TiSe}_2$ ; в) температурные зависимости электросопротивления интеркалированных образцов  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ).

мнению, малые количества интеркалированных атомов могут создавать значительные искажения решетки-матрицы, которые будут затруднять смещения атомов в плоскости. Однако, при большой концентрации интеркалянта эти искажения могут быть равномерно распределены по кристаллу, что не будет создавать препятствий для реализации перехода в состояние с ВЗП. Таким образом, можно предположить, что внедрение значительных количеств ( $x \sim 0.5$ )

атомов других 3d- металлов в  $\text{TiSe}_2$  может, как и в случае с марганцем, приводить к возврату в состояние с ВЗП в высокоинтеркалированных соединениях. Кроме того, полученные нами зависимости  $\rho(T)$  для медленно охлажденного и закаленного образцов  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  указали на то, что в соединении  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  резистивные аномалии, ранее связываемые с магнитными фазовыми переходами [7], могут также иметь немагнитную природу.

В отличие от соединений, интеркалированных атомами Cr, Mn и Fe, на температурных зависимостях сопротивления соединений  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  мы не обнаружили никаких аномалий, которые могли бы указывать на образование сверхструктуры во всей области температур от 4.2 до 300 К (рис. 7в). Аналогичная ситуация наблюдалась и для системы  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$ . Отсутствие перехода в состояние с ВЗП в этих соединениях может быть связано с тем, что внедрение атомов Co и Ni в наибольшей степени деформирует решетку матрицы и тем самым препятствует образованию ВЗП. Такое предположение подтверждается результатами исследований чистого  $\text{TiSe}_2$  под давлением. Как показано в работе [8], при наложении давления 30 кбар переход в состояние с волной зарядовой плотности в диселениде титана исчезает. Для выяснения природы наблюдаемых аномалий и структурных переходов, происходящих в высокоинтеркалированных соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Cr}, \text{Mn}$ ), нужны детальные исследования на монокристаллических образцах.

При наличии магнитного вклада в теплоемкость, например, в случае соединений  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ , восстановить фононные спектры, как это было сделано в случае системы  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ , оказывается невозможным. Выделение магнитного вклада в удельную теплоемкость соединений с хромом проводилось путем вычитания немагнитной части, в качестве которой брались значения теплоемкости чистого  $\text{TiSe}_2$ . Такой анализ показал наличие магнитного вклада в теплоемкость соединений  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ , в том числе и для образцов с небольшим содержанием Cr, обладающих микромагнитным состоянием.

Исследования магниторезистивных эффектов на соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$ , проведенные при температуре 4.2 К, показали, что влияние магнитного поля на электросопротивление проявляется в большей степени в низкоинтеркалированных образцах. Самым большим отрицательным магнитосопротивлением обладают образцы  $\text{Mn}_{0.1}\text{TiSe}_2$  (до 8% в полях до 50 кЭ). Магнитное поле, оказывая упорядочивающее влияние на магнитные моменты марганца, приводит к существенному снижению магнитного вклада в рассеяние. С ростом температуры, а также концентрации интеркалянта, магниторезистивные эффекты ослабевают. Последнее, связано, по-видимому, с ростом обменного взаимодействия в подсистеме внедренных атомов при увеличении их концентрации, в результате чего ослабляется влияние приложенного магнитного поля. Отметим также, что поскольку измерения проводились нами на порошковых образцах, то полученные результаты позволяют ожидать существенного больших величин магниторезистивного эффекта на монокристаллических образцах.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Результаты комплексного исследования влияния интеркаляции соединения  $\text{TiSe}_2$  атомами  $3d$ -металлов на магнитные, тепловые, электрические свойства, полученные в настоящей работе, позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлена корреляция между величиной эффективного магнитного момента внедренных  $d$ -ионов и параметра  $c$  гексагональной структуры соединений  $M_x\text{TiSe}_2$ , что указывает на наличие зависимости эффективного момента от степени гибридизации  $3d$ -состояний интеркалянта с электронными состояниями матрицы, а также свидетельствует о зонной природе магнитного момента.
2. Обнаружено, что Паулевский вклад в магнитную восприимчивость соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  коррелирует с зависимостью относительной деформации решетки в направлении перпендикулярном слою от порядкового номера внедренного  $3d$ -элемента. Немонотонное изменение этих характеристик от порядкового номера внедренного элемента позволяют предположить, что степень гибридизации электронных состояний внедренных атомов и матрицы  $\text{TiSe}_2$ , которая определяет деформацию решетки, зависит от заполнения  $3d$ -оболочки внедренных атомов.
3. Впервые получены данные о магнитном состоянии соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Показано, что в соединениях, интеркалированных марганцем (до  $x = 0.5$ ) и кобальтом (до  $x = 0.33$ ) в области низких температур формируется состояние типа спинового или кластерного стекла, в то время как соединения, интеркалированные никелем вплоть до  $x = 0.5$ , проявляют парамагнитное поведение во всем интервале температур от 2 до 350 К. Обнаружено, что фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в соединениях  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.33$ ) происходит в более высоких магнитных полях ( $H_k \sim 250 - 270$  кЭ), чем в соединениях  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  ( $H_k \sim 10-20$  кЭ). Такое различие связывается с особенностями магнитной структуры этих соединений.
4. Впервые получены экспериментальные свидетельства, указывающие на возможное возвращение перехода в состояние с волной зарядовой плотности в высокоинтеркалированных соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$ .
5. Показано, что интеркалирование соединения  $\text{TiSe}_2$  атомами  $3d$ -металлов приводит к изменению жесткости кристаллической решетки, в частности, к ее увеличению в соединениях, в которых наблюдается сжатие решетки в направлении, перпендикулярном Se-Ti-Se слоям. Для соединений  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  сжатие решетки сопровождается значительным уменьшением плотности состояний фононов в области низких частот.

6. Показано, что наибольшие величины магниторезистивного эффекта (~ -7-8 % на порошковых образцах) наблюдаются в области малых концентраций интеркалянта в соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$ , интеркалированных марганцем. Снижение величины магниторезистивного эффекта с увеличением концентрации интеркалянта связывается с ростом энергии обменного взаимодействия.

#### Список цитируемой литературы

- [1] Whittingham M.S., Ebert L.B. // F.A.Levy(Ed.), *Intercalated Layered Materials*, Reidel, Dordrecht, 1979.
- [2] Velikanova T.V., Titov A.N., Mityashina S.G., and Vdovina O.V. *Cobalt-selective electrode based on titanium ditelluride intercalated with cobalt.* // J.Anal.Chem. 2001, V.56, No1. P.56-59.
- [3] Inoue M., Hughes H.P., and Yoffe A.D. *The electronic and magnetic properties of the 3d transition metal intercalates of  $\text{TiS}_2$ .* // Adv. Phys. 1989. V.38, No.5. P. 565-604.
- [4] Pleschov V.G., Baranov N.V., Titov A.N., Inoue K., Bartashevich M.I., Goto T. *Magnetic properties of Cr-intercalated  $\text{TiSe}_2$ .* // J.Alloys and Compounds. 2001. V.320, Iss.1. P.13-17.
- [5] Titov A N, Kuranov A V, Pleschov V G, Yarmoshenko Yu M, Yablonskikh M V, Postnikov A V, Plogmann S, Neumann M, Ezhov A V and Kurmaev E Z *Electronic structure of  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  and  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ .* // Phys. Rev. B 2001. V.63, P. 035106
- [6] Куранов А.В., Плещев В.Г., Титов А.Н., Баранов Н.В., Красавин Л.С. *Влияние интеркаляции 3d-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ).* // Физ. Тверд. Тела. 2000. Т.42, вып.11. С.2029-2032.
- [7] Plovnick R.H., Perloff D.S., Vlasse M., and Wold A, *Electrical and structural properties of some ternary chalcogenides of titanium.* // J.Phys.Chem.Solids 1968. V.29. P.1935-1940.
- [8] Friend R.H., Jerome D., Yoffe A.D. *High-pressure transport properties of  $\text{TiS}_2$  and  $\text{TiSe}_2$*  // J. Phys.C: Solid State Phys., 1982. V. 15. P. 2183.

Основные результаты настоящей работы изложены в следующих публикациях:

1. Максимов В.И., Баранов Н.В., Плещев В.Г. Влияние интеркаляции Mn на магнитные свойства квазидвумерных систем  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$ . // IV Молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Тезисы докладов. УрО РАН. Институт физики металлов УрО РАН. Екатеринбург, 2003. С. 46.

2. Toporova N.V., Maksimov V.I., Pleschov V.G., Titov A.N., Baranov N.V. Titanium diselenide intercalated by 3d-metals: interplay between lattice and magnetic properties. // EASTMAG-2004. Euro-Asian simposium "Trends in magnetism". Abstract book. Krasnoyarsk, Russia, 2004. P.59.
3. Селезнева Н.В., Максимов В.И., Титов А.Н. Структурные упорядочения и магнитное состояние интеркалированных соединений  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ . // V Молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Тезисы докладов. УрО РАН. Институт физики металлов УрО РАН. Екатеринбург, 2004. С.45.
4. Maksimov V.I., Baranov N.V., Pleschov V.G., Inoue K. Influence of the Mn intercalation on magnetic properties of  $\text{TiSe}_2$ . // J. Alloys and Comp., 2004. V.384, No.1-2. P.33-38.
5. Baranov N.V., Inoue K., Maksimov V.I., Ovchinnikov A.S., Pleschov V.G., Podlesnyak A., Titov A.N., and Toporova N.V., Ni intercalation of titanium diselenide: effect on the lattice, specific heat, and magnetic properties. // J. Phys.: Condensed Matter, 2004. Vol.16. P.9243-9258.
6. Toporova N.V., Maksimov V.I., Pleschov V.G., Titov A.N., and Baranov N.V. Titanium diselenide intercalated with 3d-metals: interplay between the lattice and magnetic properties. // Phys. Met. and Metallogr., 2005. Vol.99, Suppl.1. P.S50-S52.
7. Maksimov V.I., Baranov N.V., Pleschov V.G., Titov A.N. Magnetic ordering and electrical resistivity of titanium diselenide intercalated by 3d-metals. // MISM. Books of Abstracts. Moskow, 2005. P.590.
8. N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, N.V. Toporova, A. Daoud-Aladine, and A. Podlesnyak. Antiferromagnetism in the ordered subsystem of Cr ions intercalated into titanium diselenide. // J. Phys.: Condensed Matter, 2005. Vol.17. P.5255-5262.
9. Максимов В.И. Возвращение волны зарядовой плотности в высокоинтеркалированных системах  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.33$ ). // VI Молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Тезисы докладов. УрО РАН. Институт физики металлов УрО РАН. Екатеринбург, 2005. С. 41-42.

Подписано в печать 15.05.06 г.

Формат 60х84 1/16.

Бумага типографская. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 135 .

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ»

г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4